

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): MITADERA, et al.
Serial No.: Not yet assigned
Filed: October 2, 2003
Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF POLYAMIDE COMPOSITE MATERIAL
Group: Not yet assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

October 2, 2003

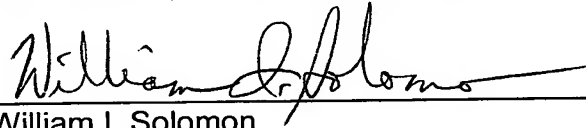
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 2002-291427, filed October 3, 2002.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

A handwritten signature in black ink, appearing to read "William I. Solomon", is written over a horizontal line.

William I. Solomon
Registration No. 28,565

WIS/alb
Attachment
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 3 日
Date of Application:

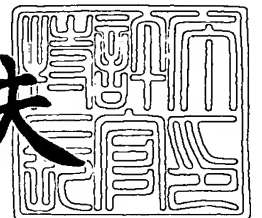
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 9 1 4 2 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 9 1 4 2 7]

出 願 人 三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 2 4 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 5 8 7 6 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-265

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 77/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

 【氏名】 三田寺 淳

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

 【氏名】 丸尾 和生

【特許出願人】

 【識別番号】 000004466

 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100117891

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 025737

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアミド複合材料の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタキシリレンジアミンを 70 モル%以上含むジアミン成分と、炭素数 4～20 の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸を 70 モル%以上含むジカルボン酸成分とを重縮合して得られるポリアミド (A) 及び有機化クレイ (B) からなるポリアミド複合材料の製造方法であって、少なくとも供給口 a を有する供給部 a、分散混合性が強い混練部 a、供給口 b を有する供給部 b、および分配混合性が強い混練部 b がこの順に配置された同方向回転かみ合い型二軸押出機を使用し、前記供給口 a より、リン化合物をリン原子として 500 ppm 以下含み、相対粘度が 1.1～4.7 であるポリアミド (A1) と有機化クレイ (B) を供給し、且つ前記供給口 b より相対粘度が 2.0～4.7 であるポリアミド (A2) を供給して、混練部 a および混練部 b にて熔融混練することを特徴とする、ポリアミド複合材料の製造方法。

【請求項 2】 前記同方向回転かみ合い型二軸押出機のスクリューが、供給口 a から先端に向かって原料を搬送する送りネジからなる部位、供給部 a から送られてくる原料を熔融、混練するための分散混合性の強いエレメント群を有する部位、混練部 a で混合された材料と、供給口 b より供給される原料を搬送する送りネジからなる部位、混練部 a で混合された材料と供給口 b から供給した原料を熔融混練するための分配混合性の強いエレメント群を有する部位、および混練部 b で混練した材料を搬送するための送りネジからなる部位からなる請求項 1 に記載のポリアミド複合材料の製造方法。

【請求項 3】 混練部 b が、降圧能力を有し充填率を大きくするためのエレメント、およびディスク幅の薄いニーディングディスク、ローター、切りかき型フライトディスクおよびミキシングギアから選ばれる少なくとも 1 つのエレメントからなる分配混合性の強いスクリューを有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリアミド複合材料の製造方法。

【請求項 4】 混練部 a が、降圧能力を有し充填率を大きくするためのエレメント、およびディスク幅の厚いニーディングディスクおよび／またはローターか

らなる分散混合性の強いスクリューを有することを特徴とする請求項 2 または 3 に記載のポリアミド複合材料の製造方法。

【請求項 5】 降圧能力を有し充填率を大きくするためのエレメントが逆ネジ型フルフライトおよび／またはシーリングディスクである請求項 3 または 4 に記載のポリアミド複合材料の製造方法。

【請求項 6】 ニーディングディスクの幅 W と二軸押出機のスクリュー径 D の比 W/D が、 0.15 以上であるニーディングディスクを混練部 a の少なくとも一部に使用することを特徴とする請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載のポリアミド複合材料の製造方法。

【請求項 7】 混練部 a および混練部 b におけるスクリューの長さが、スクリュー全長に対してそれぞれ $10 \sim 60\%$ の範囲である請求項 2 ～ 6 のいずれかに記載のポリアミド複合材料の製造方法。

【請求項 8】 供給口 a より供給されるポリアミド (A1) の重量を X (kg)、有機化クレイ (B) の重量を Y (kg) とし、供給口 b より供給されるポリアミド (A2) の重量を Z (kg) とした際に、 X/Y が $1 \sim 8$ の範囲であり、且つ、 $100Y/(X+Y+Z)$ が $1 \sim 20$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のポリアミド複合材料の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の製造方法により製造されたポリアミド複合材料。

【請求項 10】 請求項 9 記載の複合材料を利用してなる包装材料。

【請求項 11】 請求項 9 記載の複合材料を利用してなる包装容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機化クレイを含有するポリアミド複合材料、及びその製造方法に関する。詳しくは、特定の有機化クレイとポリアミドからなるポリアミド複合材料であって、ガスバリア性、透明性に優れるポリアミド複合材料、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリアミドは機械性能や加工性に優れ、かつ比較的高いガスバリア性を有することから、自動車や電気電子部品などの射出成形材料としてはもちろんのこと、食品、飲料、薬品、電子部品等の包装資材として幅広く利用されている。ポリアミドの中でもメタキシリレンジアミンを主成分とするジアミン成分とアジピン酸を主成分とするジカルボン酸成分から重縮合により得られるポリメタキシリレンジアジパミド（以下「ナイロンMXD6」ということがある）は、酸素、炭酸ガス等のガス状物質に対し、他のポリアミドと比較して低い透過性を示すことから、ガスバリア性を要求されるフィルム、ボトル等の包装資材を構成する材料としての利用がすすめられている。しかし、近年、さらに長期間にわたって食品や飲料等の鮮度を保持することが可能な包装材料の要求が高まっており、ナイロンMXD6においても、より一層のガスバリア性能の向上が要求されている。

【0003】

ガスバリア性能向上の手段の一つとして、ポリアミドに層状珪酸塩を均一に分散させポリアミド複合材料を得る方法がある（例えば、特許文献1参照。）。また、ポリアミドに層状珪酸塩を均一に分散させたポリアミド複合材料を製造する方法として、ポリアミドと層状珪酸塩を、二軸押出機を用いて熔融混練する方法が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。しかし、上記方法では、熔融混練時にスクリュウの回転によって強い剪断応力をナイロンMXD6と有機化クレーの混合物に加える必要があり、このときに発生する剪断発熱によって有機化クレーの有機化剤は分解し、クレーは凝集するため、クレーは完全に微分散せずガスバリア性が向上しないばかりか、透明性の低下、YIの増加、有機化剤分解物による悪臭が問題となっていた。

【0004】

【特許文献1】

特開昭6.2-74957号公報

【特許文献2】

特開平9-217012号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の課題を解消し、クレイの分散が良く、ガスバリア性、透明性に優れ、臭気の少ないポリアミド複合材料を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定のポリアミドと有機化クレイを、特定の条件で熔融混練することによって、ガスバリア性、透明性に優れ、かつ従来解決することのできなかった悪臭の少ないポリアミド複合材料を得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち本発明はメタキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分と、炭素数4～20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸を70モル%以上含むジカルボン酸成分とを重縮合して得られるポリアミド(A)及び有機化クレイ(B)からなるポリアミド複合材料の製造方法であって、少なくとも供給口aを有する供給部a、分散混合性が強い混練部a、供給口bを有する供給部b、および分配混合性が強い混練部bがこの順に配置された同方向回転かみ合い型二軸押出機を使用し、前記供給口aより、リン化合物をリン原子として500ppm以下含み、相対粘度が1.1～4.7であるポリアミド(A1)と有機化クレイ(B)を供給し、且つ前記供給口bより相対粘度が2.0～4.7であるポリアミド(A2)を供給して、混練部aおよび混練部bにて熔融混練することを特徴とする、ポリアミド複合材料の製造方法に関するものである。

また本発明は、前記製造方法により製造されたポリアミド複合材料、および該複合材料を利用してなる包装材料および包装容器に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳しく説明する。本発明で使用するポリアミド(A)は、メタキシリレンジアミンを主成分とするジアミン成分と、炭素数4～20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸を主成分とするジカルボン酸成分とを重縮合することに

より得られるポリアミドである。

【0009】

本発明で使用するジアミン成分は、メタキシリレンジアミンを70モル%以上、好ましくは75モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上含むものである。ジアミン成分中のメタキシリレンジアミン量が70モル%より少ないと、ポリアミド(A)のガスバリア性が低下するため好ましくない。本発明においてメタキシリレンジアミン以外に使用できるジアミン酸成分としては、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、2-メチルペンタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、等の脂肪族ジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノメチル)デカリン、ビス(アミノメチル)トリシクロデカン等の脂環族ジアミン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、パラフェニレンジアミン、パラキシリレンジアミン、ビス(アミノメチル)ナフタレン等の芳香環を有するジアミン類等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0010】

本発明で使用するジカルボン酸成分は、炭素数4~20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸を70モル%以上、好ましくは75モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上含むものである。ジカルボン酸成分中の炭素数4~20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸が70モル%より少ないとポリアミド(A)の結晶性が低下してポリアミド(A)のガスバリア性が低下するため好ましくない。本発明で使用する炭素数4~20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸としては、例えばコハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸が例示できるが、これら中でもアジピン酸が好ましい。また本発明では上記 α , ω -直鎖

脂肪族ジカルボン酸以外のジカルボン酸として、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等に例示される芳香族ジカルボン酸類を添加することもできる。さらに、ポリアミド(A)の重縮合時に分子量調節剤として少量のモノアミン、モノカルボン酸を加えてもよい。

【0011】

ポリアミド(A)は、熔融重縮合法により製造できる。例えば、メタキシリレンジアミンとアジピン酸からなるナイロン塩を水の存在下に、加圧状態で昇温し、加えた水および縮合水を除きながら熔融状態で重合させる方法により製造される。また、メタキシリレンジアミンを熔融状態のアジピン酸に直接加えて、常圧下で重縮合する方法によっても製造される。この場合、反応系を均一な液状状態で保つために、メタキシリレンジアミンをアジピン酸に連続的に加え、その間、反応温度が生成するオリゴアミドおよびポリアミドの融点よりも下回らないように反応系を昇温しつつ、重縮合が進められる。

【0012】

また、ポリアミド(A)は、熔融重合法により製造された後に、固相重合を行うことによって重縮合を行っても良い。ポリアミド樹脂(A)の製造方法は特に限定されるものではなく、従来公知の方法、重合条件により製造される。

【0013】

ポリアミド(A1)の相対粘度は1.1~4.7の範囲内であることが好ましく、より好ましくは1.5~4.4、さらに好ましくは1.7~4.2の範囲内である。相対粘度が1.1未満では熔融粘度が低すぎるため、ポリアミド(A)と有機化クレイ(B)を熔融混練した時に有機化クレイに剪断応力がかかりにくくなるため、有機化クレイが均一に分散しないため好ましくない。また相対粘度が4.7より大きいと、押出機に過剰なトルクがかかるため製造が困難となる。

ここでいう相対粘度とはポリアミド1gを96%硫酸100mlに溶解して、キャノンフェンスケ型粘度計等を用いて25℃で測定した値を表す。本発明で使用するポリアミド(A1)の数平均分子量はおよそ2000~50000の範囲となる。

【0014】

ポリアミド (A2) の相対粘度は 2.0~4.7 の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 2.05~4.4、さらに好ましくは 2.1~4.2 の範囲内である。相対粘度が 2.0 未満では、得られるポリアミド複合材料の粘度が低くなるため好ましくない。また相対粘度が 4.7 より大きいと、押出機に過剰なトルクがかかるため製造が困難となる。本発明で使用するポリアミド (A2) の数平均分子量はおよそ 14000~50000 の範囲となる。

【0015】

ポリアミド (A) には、溶融成形時の加工安定性を高めるため、あるいはポリアミド樹脂の着色を防止するためにリン化合物を添加することができる。リン化合物としてはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含むリン化合物が好適に使用され、例えば、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属のリン酸塩、次亜リン酸塩、亜リン酸塩が挙げられるが、特にアルカリ金属又はアルカリ土類金属の次亜リン酸塩を使用したものがポリアミドの着色防止効果に特に優れるため好ましく用いられる。リン化合物の濃度はリン原子として 500 ppm 以下、好ましくは 350 ppm 以下、更に好ましくは 200 ppm 以下である。リン原子濃度が 500 ppm を超えても着色防止効果に変化はなく、むしろこれを利用して得られるフィルムのヘーズが上昇するため好ましくない。

【0016】

特にポリアミド (A1) は、混練部 a において強い剪断応力を受けるため、リン化合物を添加しない場合、ポリアミド (A1) は熱劣化し、YI が増加し、ポリアミド複合材料の商品価値が低下するため好ましくない。

【0017】

本発明で使用する有機化クレイ (B) はクレイを有機化剤で膨潤化処理したものである。有機化クレイ (B) 中のクレイは、マイカ、バーミキュライト、スメクタイト等であり、好ましくは 0.25~0.6 の電荷密度を有する 2-八面体型や 3-八面体型の層状珪酸塩であり、2-八面体型としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト等、3-八面体型としてはヘクトライト、サポナイト等が挙げられる。これらの中でも、モンモリロナイトは高膨潤性を有し

、浸透膨潤が起こり層間が広がりやすいため、ポリアミド複合材料中で分散しやすく、特に好ましい。

【0018】

前記有機化剤としては、第4級アンモニウム塩が好ましく使用できるが、より好ましくは、炭素数12以上のアルキル基を少なくとも一つ以上有する第4級アンモニウム塩が用いられる。有機化剤の具体例としては、例えばトリメチルドデシルアンモニウム塩、トリメチルテトラデシルアンモニウム塩、トリメチルヘキサデシルアンモニウム塩、トリメチルオクタデシルアンモニウム塩、トリメチルエイコシルアンモニウム塩等のトリメチルアルキルアンモニウム塩；トリメチルオクタデセニルアンモニウム塩、トリメチルオクタデカジエニルアンモニウム等のトリメチルアルケニルアンモニウム塩；トリエチルドデシルアンモニウム塩、トリエチルテトラデシルアンモニウム塩、トリエチルヘキサデシルアンモニウム塩、トリエチルオクタデシルアンモニウム等のトリエチルアルキルアンモニウム塩；トリブチルドデシルアンモニウム塩、トリブチルテトラデシルアンモニウム塩、トリブチルヘキサデシルアンモニウム塩、トリブチルオクタデシルアンモニウム等のトリブチルアルキルアンモニウム塩；ジメチルジドデシルアンモニウム塩、ジメチルジテトラデシルアンモニウム塩、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム塩、ジメチルジオクタデシルアンモニウム塩、ジメチルジタロウアンモニウム塩等のジメチルジアルキルアンモニウム塩；ジメチルジオクタデセニルアンモニウム塩、ジメチルジオクタデカジエニルアンモニウム塩等のジメチルジアルケニルアンモニウム塩；ジエチルジドデシルアンモニウム塩、ジエチルジテトラデシルアンモニウム塩、ジエチルジヘキサデシルアンモニウム塩、ジエチルジオクタデシルアンモニウム等のジエチルジアルキルアンモニウム塩；ジブチルジドデシルアンモニウム塩、ジブチルジテトラデシルアンモニウム塩、ジブチルジヘキサデシルアンモニウム塩、ジブチルジオクタデシルアンモニウム塩等のジブチルジアルキルアンモニウム塩；メチルベンジルジヘキサデシルアンモニウム塩等のメチルベンジルジアルキルアンモニウム塩；ジベンジルジヘキサデシルアンモニウム塩等のジベンジルジアルキルアンモニウム塩；トリドデシルメチルアンモニウム塩、トリテトラデシルメチルアンモニウム塩、トリオクタデシルメチルアン

モニウム塩等のトリアルキルメチルアンモニウム塩；トリドデシルエチルアンモニウム塩等のトリアルキルエチルアンモニウム塩；トリドデシルブチルアンモニウム塩等のトリアルキルブチルアンモニウム塩；メチルジヒドロキシエチル水素化タロウアンモニウム塩；4-アミノ-n-酪酸、6-アミノ-n-カプロン酸、8-アミノカプリル酸、10-アミノデカン酸、12-アミノドデカン酸、14-アミノテトラデカン酸、16-アミノヘキサデカン酸、18-アミノオクタデカン酸等の ω -アミノ酸などが挙げられる。中でもトリメチルドデシルアンモニウム塩、トリメチルテトラデシルアンモニウム塩、トリメチルヘキサデシルアンモニウム塩、トリメチルオクタデシルアンモニウム塩、ジメチルジドデシルアンモニウム塩、ジメチルジテトラデシルアンモニウム塩、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム塩、ジメチルジオクタデシルアンモニウム塩、ジメチルジタロウアンモニウム塩が挙げられ、これらの有機化剤は、単独で、あるいは複数種類の混合物として使用することができる。また、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール基を有する4級アンモニウム塩を用いても良い。

【0019】

前記有機化剤の量は、有機化クレイ（B）の重量の10重量%以上乃至60重量%以下であることが好ましい。有機化剤の量が10重量%より小さいと、クレイが分散しにくいいため好ましくない。有機化剤の量が60重量%より大きいと、熱により劣化、又は分解する有機化剤が多く、クレイは凝集するため、クレイは完全に微分散しないばかりか、アミンやアンモニアなどの有機化剤分解物が悪臭の原因となるため好ましくない。

【0020】

有機化クレイ（B）を窒素気流化で熱重量測定した際、JIS K-7120で定められる開始温度は210℃以上が好ましく、より好ましくは220℃以上、さらに好ましくは230℃以上である。前記開始温度が210℃より低いと、有機化剤が熔融混練の際に熱により劣化、又は分解し易く、クレイが凝集するため、クレイが完全に微分散しないばかりか、アミンやアンモニアなどの有機化剤分解物が悪臭の原因となるため好ましくない。

【0021】

本発明において、有機化クレイ（B）の均一な分散を確認する方法としては、透過型電子顕微鏡でサンプル内部のクレイを観察する方法、走査型電子顕微鏡でサンプル表面を観察する方法、X線回折法によりクレイの層間距離を測定する方法などがある。電子顕微鏡を用いれば直接的にクレイの層間距離を測定でき、X線回折法を用いれば、回折プロファイルにクレイ由来のピークが現れないとき、クレイの分散は良好であるといえる。

【0022】

本発明のポリアミド複合材料は、ポリアミド（A）と有機化クレイ（B）を同方向回転かみ合い型二軸押出機にて熔融、混練することにより得られる。

【0023】

本発明で使用する同方向回転かみ合い型二軸押出機は、少なくとも供給口 a を有する供給部 a、分散混合性が強い混練部 a、供給口 b を有する供給部 b、および分配混合性が強い混練部 b がこの順に配置されたものであり、さらに、混練後の材料を搬送する搬送部を有していてもよい（図 1 参照）。

【0024】

一般に同方向回転かみ合い型二軸押出機とは、二本のスクリューが同方向に回転し、かみ合い比が 1.2 ～ 1.7 で、セルフクリーニング性を有する押出機である。なお、かみ合い比とはスクリュー外径をスクリュー短径で除して求めることができる。押出機には、材料中に含まれる空気を排出しフィード能力を改善するために、大気開放ベントを設置しても良い。また、混練部においてはセルフクリーニング性を有しないこともある。また、スクリュー形状は一条ネジであっても二条ネジ、または三条ネジであっても良いが、二条ネジが最も汎用的である。

【0025】

ポリアミド複合材料を製造するには、同方向回転かみ合い型二軸押出機がクレイを分散するのに十分な剪断応力を与えることができるために最も好ましく、単軸押出機は、クレイが分散するのに十分な剪断応力を与えることができないため好ましくない。ポリアミド複合材料を製造するには、異方向回転二軸押出機、非かみ合い型二軸押出機等を用いることもできるが、これらの装置は、汎用性が乏しく、また、剪断が不十分となり、クレイが十分分散しないことがある。

【0026】

本発明のポリアミド複合材料は、供給口 a より、ポリアミド (A 1) と有機化クレイ (B) を供給し、この原料を分散混合性の強い混練部 a にて熔融混練した後のタイミングで、前記二軸押出機シリンダー途中にもうけられた供給口 b よりポリアミド (A 2) を供給して、分配混合性の強い混練部 b にて熔融混練して得られる。ポリアミド (A) と有機化クレイ (B) を、前記供給口 a より全量供給すると、剪断力によってポリアミド (A) が過剰に発熱し、ポリアミド (A) の粘度が低下するため有機化クレイ (B) は分散が不十分となり易く好ましくない。さらに発熱によってポリアミド (A) が劣化、損傷するため、Y I が増加し商品価値が低下し、さらにはゲルまたはフィッシュアイの増加を招いたり、分子量、熔融粘度が低下するためフィルム、シート等の作製時にドロダウン等が起こりやすくなるので好ましくない。混練部 a の分散混合性が弱い場合、有機化クレイに加わる剪断応力が少ないため、クレイは十分破碎されず微分散しないため好ましくない。混練部 b の分配混合性が弱い場合、ポリアミド (A 1) と有機化クレイ (B) が混合された材料と、供給口 b より供給されたポリアミド (A 2) との混合が不十分となることがあるため好ましくない。

【0027】

本発明において、供給口とは、押出機において樹脂等を供給するための部分である。ポリアミド、クレイ等を供給するには、ベルトフィーダー、スクリュウフィーダー、振動フィーダー等を用いることができるが、これらの方法に限られる物ではない。また、ポリアミドと、クレイ等は、それぞれ単独のフィーダーを用いて供給しても良く、ドライブレンドして供給しても良い。

また、供給部とは、供給された原料を混練部に搬送する機能を有するものであり、そのためのスクリュウ等が設置されている。

【0028】

また、ポリアミド (A 2) は押出機等を用いてサイドフィードする方法などによって供給口 b より供給できるが、この方法に限られるものではない。サイドフィードの能力向上や安定化を目的として、押出機に大気開放ベントを設置しても良い。

【0029】

本発明において、混練部とは、ポリアミド中にクレイを均一に分散させるために、スクリー及びバレルによって、原料に剪断、分配、拡散、伸長流動作用等を与える部分であり、混練とはポリアミド中にクレイを均一に分散させるために、スクリー及びバレルによって、原料に剪断、分配、拡散、伸長流動作用等を与えることを意味する。

【0030】

本発明において、2軸押出機用スクリーは、図2に例示されるように、押出機の各部に対応する部位から構成されることが好ましい。即ち、供給口aから先端に向かって原料を搬送する送りネジからなる部位（供給部aに対応）、供給部aから送られてくる原料を溶融、混練するための分散混合性の強いエレメント群を有する部位（混練部aに対応）、混練部aで混合された材料と、供給口bより供給される原料を搬送する送りネジからなる部位（供給部bに対応）、混練部aで混合された材料と供給口bから供給した原料を溶融混練するための分配混合性の強いエレメント群を有する部位（混練部bに対応）、および混練部bで混練した材料を搬送するための送りネジからなる部位（搬送部に対応）からなることが、有機化クレイ（B）を微分散させるために好ましい。混練部a又は混練部bがないと、有機化クレイ（B）を微分散させるに十分な剪断、分配、拡散作用等を与えることができない。

【0031】

物質の混合は一般に、分散混合と分配混合に分けられる。分散混合は粒子サイズの減少すなわち粒子の破碎を伴う混合を意味し、分配混合は粒子の位置交換による混合を意味する。本発明においても、分散混合性が強いとは、粒子の破碎を伴う混合様式が支配的な混合を意味し、分配混合性が強いとは、粒子の位置交換による混合様式が支配的な混合を意味するが、分散混合が起こるとき分配混合が起こらない、または、分配混合が起こるとき分散混合が起こらないというものではない。分散混合性の強いエレメントとしては、ディスク幅の広いニーディングディスク、ローター等が挙げられる（例えば、図3および図4参照）が、これらに限られるものではない。分配混合性の強いエレメントとしては、ディスク幅の

狭いニーディングディスク、ローター、切りかきのついたフルフライトディスク、ミキシングギア等が挙げられる（例えば、図5～図7参照）が、これらに限られるものではない。切りかきのついたフルフライトディスクは逆ネジのフルフライトディスクであっても良い。ミキシングギアはセルフクリーニング性を有していてもいなくても良い。また、ニーディングディスクのねじれ角に特に制限はなく、ねじれ角の異なるニーディングディスクを組み合わせ使用することができる。また、ローターはニーディングディスクと比較し、材料に与えられる最大剪断応力は小さいものの、材料に一樣の剪断応力を与えることができるという特徴を有することから、分配混合性、分散混合性両方の性質を有すると考えられる。これらのエレメントを組み合わせ、混練部 a および混練部 b に対応するスクリュウとすることができる。

【0032】

前記スクリュウにおいて、混練部 b に対応する部位は逆ネジ型フルフライト、シーリングディスク等の降圧能力を有し充填率を大きくするためのエレメント、およびディスク幅の薄いニーディングディスク、ローター、切りかき型フライトディスク、ミキシングギア等のエレメントからなる分配混合性の強いスクリュウであることが好ましい。混練部 b に対応する部位が分散混合性の強いスクリュウである場合、ポリアミド (A) に過剰な剪断力が加わり、ポリアミド (A) が過剰に発熱し、ポリアミド (A) が劣化、損傷するため、YI が増加し商品価値が低下し、さらにはゲルまたはフィッシュアイの増加を招いたり、分子量、熔融粘度が低下するためフィルム、シート等の作製時にドロダウン等が起こりやすくなるので好ましくない。また、逆ネジ型フルフライト、シーリングディスク等のエレメントを用いないと、材料の充填率が低く、十分な剪断滞留時間が得られず有機化クレイ (B) の分散が不十分となり易く好ましくない。

【0033】

前記スクリュウにおいて、混練部 a に対応する部位は逆ネジ型フルフライト、シーリングディスク等の降圧能力を有し充填率を大きくするためのエレメント、およびディスク幅の厚いニーディングディスク、ローター等のエレメントからなる分散混合性の強いスクリュウであることが好ましい。混練部 a に対応する部位

が分配混合性の強いスクリーである場合、剪断力が不足し有機化クレイ (B) の分散が不十分となり易く好ましくない。また、逆ネジ型フルフライト、シーリングディスク等のエレメントを用いないと、材料が十分充満せず十分な剪断滞留時間が得られず有機化クレイ (B) は分散が不十分となり易く好ましくない。

【0034】

前記スクリーにおいて、混練部 a の少なくとも一部にはニーディングディスクの幅 W と二軸押出機のスクリー径 D の比 W/D が、0.15 以上であるニーディングディスクを使用することが好ましく、より好ましくは 0.2 以上、さらに好ましくは 0.3 以上である。 W/D が、0.15 より小さい場合、分配混合性が強く、0.15 以上の時、分散混合性が強くなるため、有機化クレイ (B) の分散が良好となる。

【0035】

前記スクリーにおいて、混練部 a および混練部 b に対応する部位の長さは、スクリー全長に対してそれぞれ 10～60% であることが好ましく、より好ましくは 20～55% である。10% より小さいと、材料に与えられる剪断力が不足し有機化クレイ (B) の分散が不十分となりやすく好ましくない。60% より大きいと、ポリアミド (A) の熱履歴が増加してポリアミドが劣化して、色調が悪化したり、さらにはゲルまたはフィッシュアイの増加を招いたりするため好ましくない。また、有機化クレイ (B) の有機化剤が熱により劣化、又は分解し、クレイは凝集するため、クレイは完全に微分散しないばかりか、アミンやアンモニアなどの有機化剤分解物が悪臭の原因となるため好ましくない。混練部 a および混練部 b に対応する部位は、それぞれの長さがスクリー全長に対して 10～60% の範囲内であれば、二つ以上に分割しても良い。

【0036】

本発明において、ポリアミド (A) と有機クレイ (B) は、供給口 a より供給されるポリアミド (A1) の重量を X (kg)、有機化クレイ (B) の重量を Y (kg) とし、供給口 b より供給されるポリアミド (A2) の重量を Z (kg) とした際に、以下の (1) および (2) の条件を満たすように供給し、熔融混練することが好ましい。

(1) X/Y が 1～8 の範囲であることが好ましく、より好ましくは 1.5～6、さらに好ましくは 2～4 の範囲である。 X/Y が 8 より大きいと、発熱によって劣化、損傷するポリアミド (A) が増加するため、ポリアミド複合材料の YI が増加し商品価値が低下し、さらにはゲルまたはフィッシュアイの増加を招いたり、分子量、溶融粘度が低下するためフィルム、シート等の作製時にドロダウン等が起こりやすくなるので好ましくない。 X/Y が 1 より小さいと熱により劣化、又は分解する有機化クレイの有機化剤が増加し、クレイは凝集するため、クレイはポリアミド複合材料中で完全に微分散しないばかりか、アミンやアンモニアなどの有機化剤分解物が悪臭の原因となるため好ましくない。

(2) $100Y/(X+Y+Z)$ が 1～20 の範囲であることが好ましく、より好ましくは 1.2～18、さらに好ましくは 1.5～16 の範囲である。1未満では、ガスバリア性の向上効果が十分に現れない。また 10 より大きいと、ポリアミド (A) 中にクレイを均一に分散させることが困難である。

【0037】

本発明のポリアミド複合材料は、数平均分子量が 10000 乃至 50000 の範囲内である。なお、数平均分子量については、ポリアミド複合材料の用途や成形方法により適宜選択される。例えば、フィルム等、製造時にある程度の流動性が求められる場合には数平均分子量が 20000～30000 程度のものが、シート等、製造時に溶融強度が必要とされる場合には 30000～45000 程度のものが選択されるが、これに限定されるものではない。

【0038】

本発明のポリアミド複合材料は、水分率が 0.2 重量%未満であることが成形加工上有利である。水分率が 0.2 重量%以上であると、フィルム製造時に分子量の低下やゲル状ブツ、気泡等が生じやすく、さらにドロダウン等が起こりやすくなるので好ましくなく、その際は乾燥してから使用することが望ましい。ポリアミド複合材料の乾燥は、公知の方法により行うことができる。例えば、ペント付きの押出機でポリアミドを溶融押出する際にシリンダー内部を真空ポンプにより減圧にすることでポリマー中の水分を除去する方法、ポリアミド樹脂をタンブラー（回転式真空槽）中に仕込み、減圧下でポリマーの融点以下の温度で加熱

して乾燥する方法等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0039】

また、本発明のポリアミド複合材料には、目的を損なわない範囲で、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6, 66、ポリエステル、オレフィン等の他樹脂とブレンドでき、ガラス繊維、炭素繊維などの無機充填剤、ガラスフレーク、タルク、カオリン、マイカなどの板状無機充填剤、各種エラストマー類などの耐衝撃性改質材、結晶核剤、脂肪酸アミド系、脂肪酸金属塩系、脂肪酸アミド系化合物等の滑剤、銅化合物、有機もしくは無機ハロゲン系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、ヒドラジン系、硫黄系化合物、リン系化合物等の酸化防止剤、熱安定剤、着色防止剤、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、離型剤、可塑剤、着色剤、難燃剤などの添加剤、酸素補足能を付与する化合物であるコバルト金属を含む化合物やポリアミド樹脂のゲル化防止を目的としたアルカリ化合物等の添加剤を添加することができる。

【0040】

本発明のポリアミド複合材料は、ガスバリア性や透明性に優れ、かつ安定した溶融特性を有する。本発明のポリアミド複合材料は、例えばTダイを備えた押出装置や、インフレーションフィルム製造装置を用いて、単層のフィルムやシートに加工でき、さらに他の樹脂、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン6、PETや金属箔、紙等を、押出ラミネートや、共押出などの方法を用いて多層構造のフィルム、シート等の包装材料に加工することができる。さらにラップ、あるいは各種形状のパウチ、容器の蓋材、ボトル、カップ、トレイ、チューブ等の包装容器に利用できる。本発明のポリアミド複合材料を利用して得られた包装容器は、ガスバリア性に優れ、かつ透明性に優れたものであり、例えば、炭酸飲料、ジュース、水、牛乳、日本酒、ウイスキー、焼酎、コーヒー、茶、ゼリー飲料、健康飲料等の液体飲料、調味液、ソース、醤油、ドレッシング、液体だし、マヨネーズ、味噌、すり下ろし香辛料等の調味料、ジャム、クリーム、チョコレートペースト等のペースト状食品、液体スープ、煮物、漬物、シチュー等の液体加工食品に代表される液体系食品やそば、うどん、ラーメン等の生麺及びゆで麺、精米、調湿米、無洗米等の調理前の米類や調理された炊飯米、五目飯、赤

飯、米粥等の加工米製品類、粉末スープ、だしの素等の粉末調味料等に代表される高水分食品、乾燥野菜、コーヒー豆、コーヒー粉、お茶、穀物を原料としたお菓子等に代表される低水分食品、その他農薬や殺虫剤等の固体状や溶液状の化学薬品、液体及びペースト状の医薬品、化粧水、化粧クリーム、化粧乳液、整髪料、染毛剤、シャンプー、石鹸、洗剤等、種々の物品を収納することができる。

【0041】

【実施例】

以下、実施例等により本発明を具体的に説明する。尚、実施例等において、ポリアミド組成物の評価方法は、下記の方法によった。

(1) 相対粘度 η_r

ポリアミド 1 g を精秤し、96%硫酸 100 cc に 20～30℃ で攪拌溶解した。完全に溶解した後、速やかにキャノンフェンスケ型粘度計に溶液 5 cc を取り、25℃ ± 0.03℃ の恒温槽中で 10 分間放置後、落下時間 (t) を測定した。また、96%硫酸そのものの落下時間 (t₀) も同様に測定した。t 及び t₀ から次式により相対粘度 η_r を算出した。

$$\eta_r = (t) / (t_0)$$

(2) 水分率

三菱化学 (株) 製微量水分測定装置 CA-05 を用いて、窒素雰囲気下、23.5℃、50 分の条件で測定を行った。

(3) ヘーズ

フィルムについて日本電色工業 (株) 製、色差・濁度測定器 COH-300A を使用し、ASTM D1003 に準じてフィルムのヘーズを測定した。

(4) 酸素透過係数

フィルムについて ASTM D3985 に準じて測定した。測定はモダンコントロール社製、型式: OX-TRAN 10/50A を使用し、23℃、相対湿度 60% の雰囲気下にて行った。

(5) X線回折 (XRD)

測定は理学社製ミニフレックスを使用した。X線源には Cu K α を用い、散乱スリットは 4.2 度、受光スリットは 0.3 mm、管電圧 30 kV 管電流 15 m

A、走査範囲は2～50度、サンプリング幅は0.02度、走査速度5度/分の条件で測定した。

(6) YI

フィルムについて日本電色工業(株)製、Z-Σ80 Color Measuring Systemを使用し、ASTM D1003に準じてペレットのYIを透過法で測定した。

【0042】

尚、本実施例、比較例で使用した有機化クレイは白石工業製NewDオルベンであり、モンモリロナイトを有機処理した物である。

【0043】

実施例1

メタキシリレンジアミンとアジピン酸を熔融状態で所定時間重縮合後、重合槽下部のノズルからストランドとして取り出し、空冷した後ペレット形状に切断し、ポリメタキシレンアジパミド(PA1)および(PA2)を得た。合成したPA1の $\eta_r = 2.56$ であり、リン原子濃度は150ppmであった。PA2は $\eta_r = 2.63$ であった。供給口aよりベルトフィーダーを用いてPA1を6.12kg/h、スクリュフィーダーを用いて有機化クレイを2.04kg/hで供給し、供給口bより振動フィーダーを用いてPA2を51.84kg/hで押出機によりサイドフィードし、図2記載のスクリュを用いてベント付の同方向回転二軸押出機で熔融混練し、140℃で5時間乾燥し、ポリアミド複合材料(C1)を100kg製造した。C1の η_r は2.50、YIは44.6であった。また、有機化剤の分解に由来する、アミン、アンモニア様の臭気は感じられなかった。上記で得られたペレットを供給速度1.2kg/時間でシリンダー径20mmの単軸押出機に供給し、Tダイを通じてフィルム状物を押出しロール上で固化し、厚さ80μmのフィルムを得た。フィルムの外観は良好で、ヘーズは1.3%、酸素透過係数は0.01cc・mm/m²・day・atmであり、非常に良好なガスバリア性能及び透明性を持つフィルムを得ることができた。またXRDによる観察ではクレイの顕著なピークは観察されなかった。

【0044】

実施例 2

メタキシリレンジアミンとアジピン酸を熔融状態で所定時間重縮合後、重合槽下部のノズルからストランドとして取り出し、空冷した後ペレット形状に切断し、ポリメタキシレンアジパミド (PA3) および (PA4) を得た。合成した PA3 は $\eta_r = 2.45$ であり、リン原子濃度は 150 ppm であった。PA4 は $\eta_r = 2.68$ であった。供給口 a よりベルトフィーダーを用いて PA1 を 6.12 kg/h 、スクリュフィーダを用いて有機化クレイを 2.04 kg/h で供給し、供給口 b より振動フィーダーを用いて PA4 を 51.84 kg/h で押出機によりサイドフィードし、図 2 記載のスクリュを用いてベント付の同方向回転二軸押出機で熔融混練し、 140°C で 5 時間乾燥し、ポリアミド複合材料 (C2) を 100 kg 製造した。C2 の η_r は 2.60 、YI は 44.0 であった。また、有機化剤の分解に由来する、アミン、アンモニア様の臭気は感じられなかった。上記で得られたペレットを供給速度 1.2 kg/時間 でシリンダー径 20 mm の単軸押出機に供給し、Tダイを通じてフィルム状物を押出しロール上で固化し、厚さ $80 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。フィルムの外観は良好で、ヘーズは 2.0% 、酸素透過係数は $0.02 \text{ cc} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であり、非常に良好なガスバリア性能及び透明性を持つフィルムを得ることができた。また XRD による観察ではクレイの顕著なピークは観察されなかった。

【0045】

以上の実施例で説明したように、本発明の方法でポリアミド複合材料を製造した実施例 1 乃至 2 は、有機化クレイの分散が良好で、YI も低く、有機処理剤及び樹脂の劣化は少ない。これを用いてフィルムを製造した場合、ガスバリア性、透明性は非常に優れ、品質が優れた製品を得ることができた。

【0046】

【発明の効果】

一般に、クレイの分散が悪い場合、クレイの凝集物、及びその周囲に発生するボイドによって、成型品のヘーズが上昇し、ガスバリアー性が十分発現しないことがあるが、本発明では前述の製造方法によって、クレイの分散が特に優れることから、本発明のポリアミド複合材料からなるフィルム等は、ヘーズが低下し透明

性に優れるばかりか、ガスバリアー性が向上し酸素透過係数が顕著に減少する。

すなわち、本発明のポリアミド複合材料及びその製造方法は、従来のものより有機化クレイの分散性が優れることから、ガスバリア性、透明性に優れるのはもちろんのこと、樹脂の劣化が少なく、臭気も少ないものであり、従来のもの以上にその商品価値は高く、工業的に優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 同方向回転かみ合い型二軸押出機の構成の一例

【図 2】 同方向回転かみ合い型二軸押出機用のスクリュー構成の一例

【図 3】 分散混合性の強いエレメントの一例（ニーディングディスク）

【図 4】 分散混合性の強いエレメントの一例（ローター）

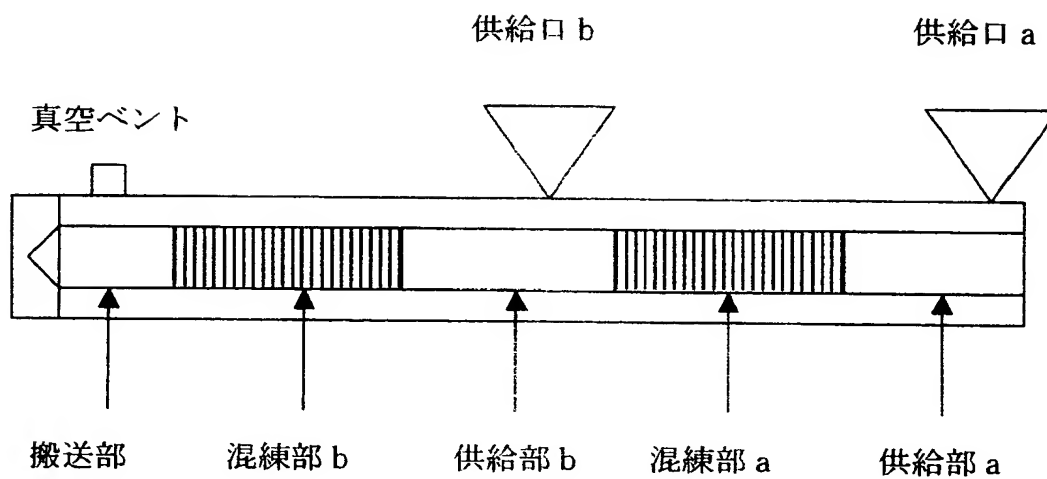
【図 5】 分配混合性の強いエレメントの一例（ZMEミキシングエレメント）

【図 6】 分配混合性の強いエレメントの一例（TMEミキシングエレメント）

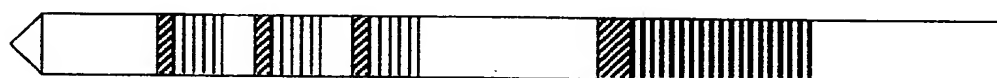
【図 7】 分配混合性の強いエレメントの一例（スクリューミキシングエレメント）。


【書類名】 図面


【図 1】




【図 2】

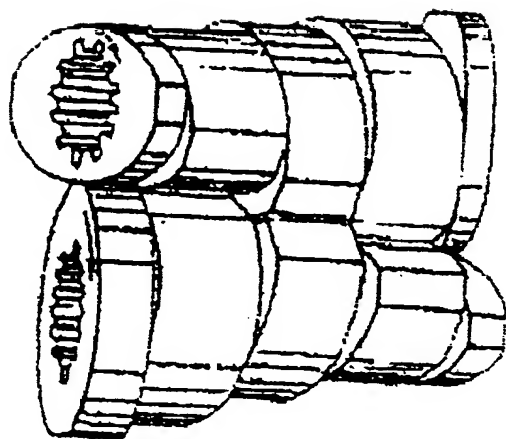


 逆ネジフルフライト

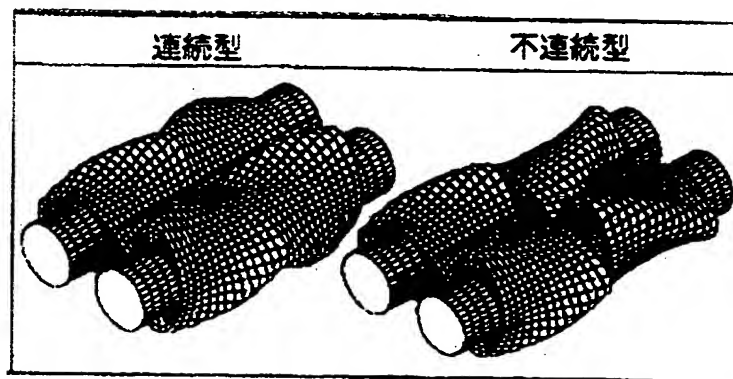
 分配混合性の強いエレメント群

 分散混合性の強いエレメント群

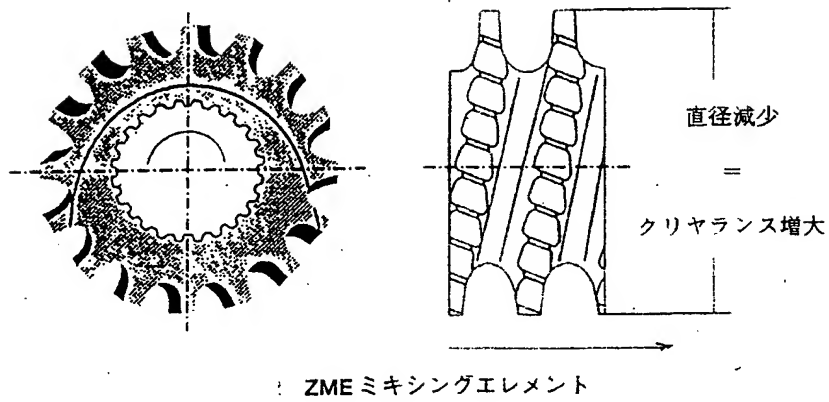
【図 3】



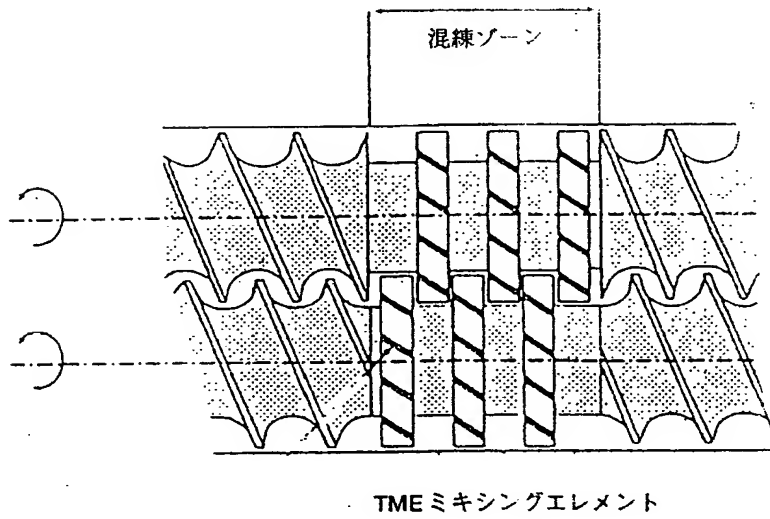
【図 4】



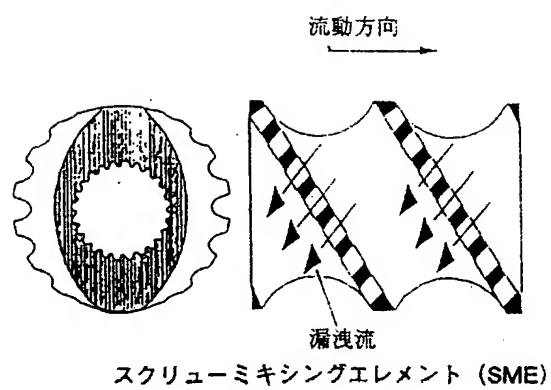
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 クレイの分散が良く、ガスバリア性、透明性に優れ、臭気の少ないポリアミド複合材料を提供する。

【解決手段】 メタキシリレンジアミンと α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸を主成分として得られるポリアミドと特定の有機化クレイを、特定の押出機を用いて特定の条件で熔融混練する。

【選択図】 無

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 9 1 4 2 7
受付番号	5 0 2 0 1 4 9 2 4 4 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年10月 3日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 9 1 4 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 4 6 6]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社
2. 変更年月日 1 9 9 4 年 7 月 2 6 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社